

**Process for treating or working up composite and plastic materials.****Publication number:** EP0644230**Publication date:** 1995-03-22**Inventor:** THOME ROLAND DR (DE); KRAUS SANDRA (DE); SCHUBERT JUERGEN (DE)**Applicant:** VAW VER ALUMINIUM WERKE AG (DE)**Classification:****- International:** C08J11/08; C08J11/00; (IPC1-7): C08J11/08; C08L23/02**- European:** C08J11/08**Application number:** EP19930118866 19931124**Priority number(s):** DE19934331444 19930916**Also published as:** EP0644230 (B1)**Cited documents:** JP5098066 JP48019636 JP5086203[Report a data error here](#)**Abstract of EP0644230**

The invention relates to a process for the treatment or recycling of polyolefins and polyolefin-containing composite materials for complete material recycling of the individual components containing one or more further synthetic polymers and/or metal and/or natural polymers. The object is to provide a process for the treatment of composite materials containing polyolefins which is technically straight-forward and unproblematic from the aspect of industrial safety, by means of which a qualitatively better polyolefin can be obtained and in addition the process can be carried out economically and ecologically. The object is achieved according to the invention by treatment with a solvent. The solvents used according to the invention are cycloalkanes, n-alkanes and isoalkanes, which are also employed as a mixture. After the insoluble components have been separated off, the polyolefin solution and an aqueous surfactant solution are dispersed in one another according to the invention. The dispersion obtained from this treatment, which comprises precipitated polyolefin, an aqueous phase and an organic phase, is then separated into its constituents in a manner known per se. The particular advantage of the process is also that specific particle sizes can be produced with optimised dry-flow properties. It is of course also possible to produce the desired particle sizes from virgin plastics using this process.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide





⑫

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 93118866.8

⑮ Int. Cl. 6: **C08J 11/08, //C08L23:02**

⑯ Anmeldetag: **24.11.93**

⑭ Priorität: **16.09.93 DE 4331444**

⑯ Anmelder: **VAW Aluminium AG  
Georg-von-Boeselager-Strasse 25  
D-53117 Bonn (DE)**

⑯ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**22.03.95 Patentblatt 95/12**

⑯ Erfinder: **Thome, Roland, Dr.  
Brüsseler Strasse 58  
D-53117 Bonn (DE)**  
Erfinder: **Kraus, Sandra  
Markenweg 8  
D-53557 Bad Honningen (DE)**  
Erfinder: **Schubert, Jürgen  
Auf dem Grevel 3  
D-53343 Wachtberg (DE)**

⑯ Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI NL PT  
SE**

⑯ Vertreter: **Müller-Wolff, Thomas et al  
HARWARDT NEUMANN,  
Patent- und Rechtsanwälte,  
Postfach 14 55  
D-53704 Siegburg (DE)**

⑯ Verfahren zur Auf- bzw. Umarbeitung von Verbundmaterialien und Kunststoffen.

⑯ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Auf- bzw. Umarbeitung von Polyolefinen und Polyolefine enthaltenden Verbundmaterialien zum vollständigen stofflichen Recyclieren der Einzelkomponenten, die ein oder mehrere weitere synthetische Polymere und/oder Metall und/oder natürliche Polymere enthalten.

ineinander dispergiert.

Die durch diese Behandlung entstehende Dispersion, die aus ausgefälltem Polyolefin, einer wässrigen und einer organischen Phase besteht, wird dann auf an sich bekannte Weise in ihre Bestandteile zerlegt.

Der besondere Vorteil des Verfahrens besteht auch darin, daß gezielt Körnungen hergestellt werden können mit optimierten "dry-flow-Eigenschaften". Selbstverständlich können mit diesem Verfahren die gewünschten Körnungen auch aus Virgin-Kunststoffen hergestellt werden.

EP 0 644 230 A1  
Aufgabe ist es ein verfahrenstechnisch unkompliziertes und vom Standpunkt der Arbeitssicherheit unproblematisches Verfahren zur Aufbereitung von Verbundmaterialien, die Polyolefine enthalten, anzubieten, mit dem ein qualitativ besseres Polyolefin gewonnen und das Verfahren außerdem ökonomischer und ökologischer durchgeführt werden kann. Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch Behandlung mit einem Lösungsmittel gelöst. Als Lösungsmittel werden erfindungsgemäß Cycloalkane, n-Alkane und Iso-Alkane verwendet, die auch als Mischung eingesetzt werden. Nach dem Abtrennen der unlöslichen Komponenten wird gemäß der Erfindung die Polyolefin-Lösung und eine wässrige Tensid-Lösung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufbereitung von Polyolefinen und Polyolefine enthaltenden Verbundmaterialien zum vollständigen stofflichen Recyclieren der Einzelkomponenten, die ein oder mehrere weitere synthetische Polymere und/oder Metall und/oder natürliche Polymere enthalten.

Kunststoffe und Verbundmaterialien, die ein oder mehrere synthetische Polymere enthalten, insbesondere solche, die aus einem Verbund von unterschiedlichen Materialien (synthetische Polymere, Karton bzw. Papier, Metallfolie) bestehen, sowie Verbunde aus Polyamiden, Polyolefinen mit Textilien und faserartigen Polymeren haben in den vergangenen Jahren einen wesentlichen Marktanteil in den verschiedensten Branchen erobert.

Beispielsweise werden derzeit in Deutschland jährlich über 200 000 Tonnen an unterschiedlichen Verbundverpackungen verbraucht. Wesentliche Vorteile z.B. von Verpackungsverbundmaterialien liegen in ihrer (massebezogen) hohen Aufnahmekapazität sowie in dem von keinem vergleichbaren Material erreichten Konservierungseffekt begründet. Nachteilig ist, daß die genannten Verbunde naturgemäß größtenteils lediglich als Einwegverpackungen genutzt werden können und somit bislang nach einmaligem Gebrauch dem Hausmüll zuzuordnen waren.

Das gleiche betrifft auch Verbunde, die aus synthetischen Polymeren insbesondere Polyolefinen und synthetischen textilen Polymeren bestehen wie zum Beispiel Teppichböden und andere textile Bodenbeläge. Auch diese belasten, allerdings meist nach längerer Nutzungsdauer irgendwann einmal die Mülldeponien.

Im Zusammenhang mit der in den zurückliegenden Jahren aufgrund der stetig anwachsenden Mengen an Müll (insbesondere Hausmüll) und der damit verbundenen Problematik der schadstoffarmen bzw. -freien Beseitigung, die ihre Widerspiegelung in einer verschärften Umweltgesetzgebung findet, ergibt sich zwingend die Notwendigkeit, möglichst wenig Müll zu deponieren bzw. über eine Müllverbrennung zu nutzen, sondern bevorzugt stofflich wiederzuverwerten.

Bei Einstoffmaterialien ist die Wiederverwertung überwiegend realisierbar; dabei muß jedoch meistens ein Wertverlust in Kauf genommen werden. Größere Probleme ergeben sich hingegen beim stofflichen Recycling von Verbundmaterialien. Hier ist der eigentlichen Rückführung in den Stoffkreislauf in jedem Fall ein mehr oder weniger aufwendiger Trennprozeß voranzustellen.

Polyolefine insbesondere Polyethylen werden in den genannten Verpackungs-/Verbundmaterialien vorwiegend als flexibles Verbindungs-, Klebe-, Säureschutz-, Laugenschutz- und Abdichtungsmittel genutzt. Die Rückgewinnung von Polyethylen und

5 die damit verbundene Freisetzung der weiteren Komponenten eines Verbundmaterials, wie Aluminium und textile Fasern, macht diesen Verfahrensschritt beim Geamtreycling eines Verbundmaterials besonders wichtig.

Ein bisher bekanntes Verfahren zum Recycling von Verpackungs-/Verbundmaterialien, die aus Cellulose, Polyethylen und Aluminium bestehen, beruht im wesentlichen auf einem Löseverfahren des Polyethylen nach vorhergehender Zerkleinerung des Verbundmaterials.

Bei diesem Verfahren werden die vorher zerklieberten und aufzubereitenden Verpackungsmaterialien mit einem Lösungsmittel behandelt, das aus aliphatischen, naphthenischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen, deren hydrierte Produkte oder einer Mischung davon besteht. Die Lösungsmittelbehandlung erfolgt, bis der Anteil an Polyethylen gelöst ist. Die Behandlungstemperatur liegt zwischen 0 und 500 °C. Als Lösungsmittel werden insbesondere Siedefraktionen der primären und sekundären Erdölverarbeitung eingesetzt, deren Siedegrenzen im Bereich zwischen 40 und 500 °C liegen. Im Ergebnis des Behandlungsprozesses entsteht ein flüssiges Gemisch aus Kohlenwasserstoffen unterschiedlicher Struktur und Molekülmasse, in denen die nicht löslichen Verpackungsbestandteile dispergiert sind. Diese nicht löslichen Verpackungsbestandteile, wie Cellulosereste und Aluminium, werden von der flüssigen Phase getrennt. Nach der Abtrennung der nichtlöslichen Verpackungsbestandteile erfolgt die Abtrennung des gelösten Polymeranteils aus dem flüssigen Gemisch durch Kühlung und/oder durch Ausfällung mit niederen Alkoholen, wie Methanol, Ethanol oder Propanol.

30 35 40 45 Dieses Verfahren hat verschiedene Nachteile. Das nach diesem Verfahren zurückgewonnene Polyolefin besitzt einen mehr oder weniger starken Geruch nach den eingesetzten Lösungsmitteln, in diesem Fall überwiegend nach den verwendeten Kohlenwasserstoffen, so daß die Weiterverarbeitungsmöglichkeiten stark eingeschränkt sind. Dieses Problem wäre nur durch mehrere sich anschließende Waschprozesse lösbar, was jedoch das Verfahren verteuern würde.

Hinzu kommt, daß die Verfahrensparameter, wie Druck und Temperatur, bei der Behandlung mit den Lösungsmitteln ökonomisch ungünstig sind.

50 55 Weiterhin ist eine Einflußnahme auf die Korngröße des Polyolefins nach diesem Fällungsverfahren nur in geringen Grenzen möglich. Für verschiedene Anwendungen des wiedergewonnenen Polyolefins ist jedoch die Korngröße von erheblicher Bedeutung.

So wird bei der Teppichbodenherstellung eine andere durchschnittliche Korngröße gefordert als bei der Beschichtung von Rohren oder von Pappe.

Nichtzuletzt bringt der Einsatz von zusätzlichen organischen Lösungsmitteln eine Reihe von Problemen sicherheitstechnischer und ökologischer Art mit sich.

Bei einem anderen Verfahren wurde Cyclohexan als Lösungsmittel für Polyolefine erprobt und zur Ausfällung verwendet man Hexan. Obgleich es möglich ist, mit diesem Verfahren unterschiedliche Körnungen zu erzeugen, ist die praktische Durchführung wegen des problematischen MAK-Wertes (180 mg/m<sup>3</sup> zum Vergleich Cyclohexan 1050 mg/m<sup>3</sup>) sehr schwierig und nur unter sehr aufwendigen Arbeitssicherheitsmaßnahmen zu vertreten.

Der Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zu grunde ein Verfahren zur Auf- bzw. Umarbeitung von Polyolefingranulaten, -folien oder -platten und von Polyolefinen enthaltenden Verbundmaterialien zu entwickeln, das verfahrenstechnisch unkompliziert und vom Standpunkt der Arbeitssicherheit unproblematisch ist und insbesondere ein Verfahren zur Aufbereitung von Kunststoffen und Verbundmaterialien, die Polyolefine enthalten, anzubieten, mit dem ein qualitativ besseres Polyolefin gewonnen und das Verfahren außerdem ökonomischer und ökologischer durchgeführt werden kann und mit dem gezielt Körnungen in weiten Grenzen hergestellt werden können. Der maximale Gehalt an organischem Lösungsmittel im Reststoff nach der Trocknung soll insbesondere bei Verwendung von Polyethylen-Verbundmaterialien unter 0,1 Gew.-% liegen und die Körnungen sollen optimierte "dry-flow-Eigenschaften" aufweisen.

Die Lösung der Aufgabe erfolgt mit einem Verfahren zur Auf- bzw. Umarbeitung von Polyolefingranulaten, -folien oder -platten und Polyolefine enthaltenden Verbundmaterialien zum nahezu vollständigen stofflichen Recyclieren der Einzelkomponenten, insbesondere der Polyolefine, wobei die Verbundmaterialien ein oder mehrere weitere synthetische Polymene und/oder Metall und/oder natürliche Polymere enthalten können, unter Auflösung eines Polymeranteils in einem Lösungsmittel und Abtrennung nicht löslicher Bestandteile aus der Lösung und der weiteren Aufarbeitung.

Der olefinische Polymeranteil der üblicherweise zerkleinerten Materialien wird durch Behandlung mit einem Lösungsmittel gelöst. Als Lösungsmittel werden erfindungsgemäß Cycloalkane, n-Alkane und Iso-Alkane verwendet, die auch als Mischung eingesetzt werden. Nach dem Abtrennen der unlöslichen Komponenten wird gemäß der Erfindung die Polyolefin-Lösung und eine wässrige Tensid-Lösung ineinander dispergiert.

Die durch diese Behandlung entstehende Dispersion, die aus ausgefällttem Polyolefin, einer wässrigen und einer organischen Phase besteht, wird dann auf an sich bekannte Weise in ihre Bestandteile zerlegt.

Die Erfindung weist eine Reihe von Vorteilen auf.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, bei niedrigen Temperaturen und Normaldrücken zu arbeiten. Es kann kontinuierlich in einem Kreisprozeß gefahren werden, so daß keine wesentlichen Mengen an Abprodukten entstehen. Nach dem Ausfällen wird sowohl das Lösungsmittel als auch die wässrige Tensidlösung wiederverwendet.

Die Waschschritte zur Reinigung von gefälltem Polyolefin können verringert werden bzw. entfallen, so daß eine deutliche Verringerung der Kosten des Verfahrens zu erreichen ist. Auf die Verwendung weiterer organischer Lösungsmittel, wie beispielsweise die im Stand der Technik verwendeten niederen Alkohole zur Fällung des Polyolefins, kann verzichtet werden.

Die Korngröße des Polyolefins kann durch die Wahl der Fällungsbedingungen (Temperatur, Konzentration, Tensidgehalte) in weiten Grenzen variiert und damit vielen Anwendungen angepaßt werden. Die Fällung des Polyolefins erfolgt nahezu quantitativ.

Es lassen sich Korngrößen im Bereich von 0,01 bis 8 mm herstellen, wobei die Fällungsprodukte eine sehr glatte Oberfläche aufweisen, die den Partikeln (Körner bzw. Agglomerate) überragende "dry-flow-Eigenschaften" verleiht. So konnte im Vergleich zu herkömmlichen, durch einen Mahlprozeß hergestellte PE-Körnungen eine verbesserte Dry-Flow-Charakteristik (gemessen nach ASTM D 1895/69) erhalten werden.

Bei herkömmlich gemahlenen PE-Körnungen liegen die Werte üblicherweise > 25, bei den erfindungsgemäßen Produkten können Werte unter 20 erzielt werden.

Aus der Gruppe der Cycloalkane werden bevorzugt Cyclopantan, Cyclohexan und Cycloheptan und aus der Gruppe der n-Alkane C<sub>9</sub> bis C<sub>16</sub>-Fraktionen und aus der Gruppe der Isoalkane C<sub>10</sub> bis C<sub>25</sub>-Fraktionen als Lösungsmittel eingesetzt, wobei ohne weiteres auch höhere oder niedere Cyclo- bzw. n-Alkane Verwendung finden können, wenn die Löslichkeitseigenschaften bestimmter Polyolefin-Chargen dies erfordern.

Die Behandlungstemperatur mit dem Lösungsmittel zur Lösung des Polyolefins beträgt erfindungsgemäß 30 bis 200 °C insbesondere 70 bis 115 °C.

Die Behandlungsdauer mit dem Lösungsmittel, die erfindungsgemäß 5 bis 120 min beträgt, hängt nicht nur von der Behandlungstemperatur sondern auch von der Sortenreinheit des Verpackungs-/Verbundmaterials ab. Sie wird je nach Zustand des Ausgangsmaterials festgelegt und kann auch während des kontinuierlichen Führens des Verfahrens den Erfordernissen angepaßt werden.

Es hat sich gezeigt, daß es für das nahezu quantitative Ausfällen des Polyolefins von Vorteil ist, wenn durch die Behandlung mit dem Lösungsmittel eine Polyolefin-Lösung entsteht, die erfindungsgemäß eine Konzentration von 5 bis 30 Gew.-% Polyolefin aufweist, wobei eine Konzentration von 10 bis 15 Gew.-% Polyolefin für eine ökonomische Fahrweise optimal ist. Die Konzentration kann beispielsweise durch Eindampfen auf den gewünschten Bereich eingestellt werden.

Die erfindungsgemäß verwendeten Tenside sind überwiegend wasserlöslich. Ihre Emulgierwirkung soll im geringen bis mittleren Bereich liegen. Folgende Tenside werden bevorzugt im Rahmen der Erfindung benutzt:

Anionische Tenside z.B. aus den Gruppen der Alkansulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Fettalkoholsulfate wie Dodecylschwefelsäure, Lithiumdodecylsulfat (LDS), Natriumdodecylsulfat (SDS), Tetrabutylammonium-dodecylsulfat, Natriumtetradecylsulfat (STS), Natriumdodecyloxy-(polyethylenglykol)[12]-sulfat (SDS 12 ED), Natrium-di-(2-ethylhexyl)-sulfosuccinat (Aerosol OT, AOT), Natrium-di-(octadecyl)-phosphat, Kaliumper-fluorooctanoat, Natriumdodecanat, Natriumoleat, Triethanolammoniumoleat, Natriumumcholat, Natriumdesoxy-cholat, Natriumtaurodesoxycholat;

Kationische Tenside z.B. aus der Gruppe der Alkylammoniumverbindungen wie Hexadecyltrimethylammoniumchlorid (CTAC), Hexadecyltrimethylammoniumbromid (CTAB), Hexadecyltrimethylammoniumhydroxid, Hexadecyltrimethylammoniummethoxid, Tetradecyl-dimethyl-benzyl-ammoniumchlorid (Zephiramin), Hexadecylpyridinium-chlorid (CPC), Hexadecylpyridiniumbromid (CPB), 4-tert-Octylcresoxyethoxyethyl-dimethyl-benzyl-

ammoniumchlorid Hyamin 10-X), Hydroxid von 19 a, Di-(octadecyl)-dimethylammoniumchlorid

-dimethylammoniumbromid

-dimethylammoniumhydroxid,

Dodecylammoniumchlorid, Dodecylammoniumpropionat;

Nichtionische Tenside z.B. 4-tert.-Octylphenyl-(polyethylenglykol-[9/10])-ether, Triton X-100, TX-100, Nonidet P-40, Igepal CO-710, Emulgen 810, 4-tert.-Octylcyclohexyl-(polyethylenglykol[9/10])-ether, Dodecyl-(polyethylenglykol[42])-ether (Triton N-100),

Dodeyl-(polyethylenglykol[23])-ether (Brij 35), Polyoxyethylen[20]-sorbitan-monooleat (Tween 80), Polyoxyethylen[20]-sorbitan-monolaurat (Tween 20), Polyoxyethylen-polyoxypropylene-Blockcopolymer (Pluronic F-68, MM = 8750, PPO-Gehalt ca. 19%), Digitonin, Octylglucosid, Octyl-thioglucosid, Dodecylmethylsulfoxid;

Amphotere Tenside, insbesondere die als Zwitterionen vorliegenden Tenside vom Betaintyp, wie N-Dodecyl-N,N-dimethylammonio-3-propansulfonat (Sulfobetain SB 12), N,N-Dymethyl-N-(carboxyme-

thyl)-octylammoniumbetain, 3-(3-Cholamido-propyl)dimethylammonio-3-propansulfonat (Chaps), Lecithin (Phospholipid), Lysophosphatidylcholin.

Erfindungsgemäß sollte die wässrige Tensidlösung einen Gesamtgehalt an Tensid von 0,01 bis 15 Gew.-% aufweisen, wobei im Falle des Einsatzes von Tensidmischungen der Anteil der ionicen Tenside mindestens im leichten Überschuß vorliegen sollte. Das Konzentrationsverhältnis der anionischen Tenside zu den nichtionischen Tensiden sollte zum Beispiel 50 zu 1 bis 1 zu 1 betragen. Durch Variation der Tensidkonzentrationen lassen sich die Korngrößen des ausgefällten Polyolefins in weiten Grenzen verändern.

Um die Schaumbildung weitestgehend zu unterdrücken enthält die wässrige Tensid-Lösung zusätzlich an sich bekannte Entschäumer.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird der pH-Wert der wässrigen Tensidlösung auf maximal pH 9 eingestellt. In der Regel wird man einen pH-Wert um den Neutralpunkt herum wählen. Die Wahl der Höhe des pH-Wertes hängt im wesentlichen von der Zusammensetzung des Verpackungs-/Verbundmaterials ab. Liegt ein Verbundmaterial vor, das aus Cellulose, Polyethylen und Aluminium besteht, ist es wichtig, den pH-Wert um den Neutralpunkt herum zu halten. Höhere pH-Werte bzw. niedrigere pH-Werte unterhalb von pH=6 können beim kontinuierlichen Führen des Recyclierungsprozesses zu einer Auflösung des Aluminiums führen und dadurch an verschiedenen Stellen des Verfahrens Störungen verursachen. Deshalb ist es zweckmäßig, den pH-Wert der wässrigen Tensidlösung unter Verwendung von Puffersubstanzen, wie z.B. Borax, um den Neutralpunkt zu stabilisieren.

Erfindungsgemäß wird Polyethylen beim Dispergieren der organischen Phase Polyethylenlösung und der wässrigen Phase Tensidlösung ausgefällt. Hierbei ist zu beachten, daß beim Dispergieren das Volumenverhältnis der beiden miteinander zu dispergierenden Phasen vorzugsweise einen Überschuß an wässriger Phase aufweist. Erst unter diesen Bedingungen ist eine nahezu quantitative Ausfällung des Polyethylen möglich.

Figur 1 zeigt den technologischen Ablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Unter Bezugnahme auf die Figur 1 wird der technologische Ablauf des Verfahrens in den folgenden Ausführungen beispielhaft an der Aufarbeitung von Al/PE-Verbunden (Rejects) beschrieben:

Die Rejects, zerkleinerte Aluminium-Polyethylen-Verbunde mit noch eventuellen Anteilen an Cellulose, werden über eine Rejects-Zuführung 2 in eine Lösestufe 6 eingeführt. Gleichzeitig erfolgt die Zuführung von Cyclohexan über eine Lösungsmittelzuführung 3. Das über einen Lösungsmittelkreislauf 4 zugeführte Cyclohexan wird im Wärmetauscher 5

auf 75 °C erhitzt. Auftretende Lösungsmitteldämpfe werden über eine Absauganlage 1 beseitigt. Der Lösungsprozess dauert etwa 5 bis 60 Minuten, bis das Polyethylen nahezu vollständig in Lösung gebracht ist. Die Dauer hängt neben der Temperatur des Lösungsmittels von der Rührergeschwindigkeit, von der Größe der Rejectsteile und von der Art des Polyethylen-Lösung wird in eine Trennstufe (fest-flüssig) 7 überführt. Die abgetrennten festen Bestandteile werden anschließend in eine Waschstufe 8 überführt, in der über den Lösungsmittelkreislauf 4 Cyclohexan als Waschflüssigkeit zugeführt wird. Eine hydromechanische Trennstufe 9 trennt die Aluminiumteilchen von restlichen im wesentlichen ungelösten Cellulosebestandteilen ab. Das abgetrennte Aluminium wird einem Feststofftrockner 10 zugeführt und wandert von dort in eine Presse 11 bzw. weiter in einen Schmelzofen 12 zur Weiterverarbeitung des Aluminiums. In einer Trennstufe (fest-flüssig) 13 erfolgt die weitere Abtrennung fester Bestandteile wie Cellulose- und andere Polymerteilchen. In einem Trockner 14 werden diese Teilchen von ihrem Lösungsmittel befreit, das dann anschließend wieder in den Lösungsmittelkreislauf 4 zurückgeführt wird. Die aus dem Feststofftrockner 10 kommenden Lösungsmitteldämpfe werden in einen Kondensator 15 überführt und von dort gemeinsam mit weiterem recyceltem Cyclohexan einem Vorratsbehälter für Lösungsmittel 16 zugeführt. In einer Feintrennstufe (festflüssig) 17 erfolgt die Abtrennung der Polyethylenlösung von weiteren kolloidal gelösten Bestandteilen oder von Bestandteilen geringerer Teilchengröße, die in der Trennstufe (fest-flüssig) 7 nicht abgetrennt wurden, wie Farbstoffe, Haftvermittler, Additive, Stabilisatoren. Diese unerwünschten Bestandteile werden einer Trockenstufe 18 zugeführt und getrocknet und in einem Restfeststoffsammler 19 gesammelt. Das abgetrennte Cyclohexan wird wiederum dem Lösungsmittelkreislauf 4 zugeführt. Über eine Produktlösungsleitung 20 wird die Polyethylenlösung in einen Dispergator 22 eingebracht, in dem bereits die wässrige Tensidlösung über eine Tensidlösungsleitung 21 vorgelegt worden ist. Während des Dispergierens fällt Polyethylen aus und wird in die Grobtrennstufe (fest-flüssig) 23 befördert.

Das in der Grobtrennstufe (fest-flüssig) 23 und in einer sich anschließenden Feintrennstufe (fest-flüssig) 24 abgetrennte Polyethylen wird einem Trockner (grob) 25 und einem Trockner (fein) 26 zugeführt. Das in einem Kondensator 27 anfallende Gemisch aus wässriger Tensidlösung und organischem Lösungsmittel wird über eine Leitung 28 einer Trennstufe (flüssig-flüssig) 29 zugeführt. In dieser Trennstufe (flüssig-flüssig) 29 erfolgt eine Trennung der organischen Lösungsmittelphase von der wässrigen Tensidphase. Beide Phasen werden

über den Kreislauf 4 bzw. über eine Leitung 30 einer weiteren Verwendung zugeführt.

Die Erfindung wird bezüglich der Ausfällbedingungen des Polyolefins an den folgenden Ausführungsbeispielen näher erläutert.

#### Beispiel 1

10 60 g einer Cyclohexan-Polyethylen-Lösung (hergestellt aus LDPE-Folie) wurden auf 72 °C erhitzt und in einen Dispergator gegeben, der 120 g einer wässrigen Lösung von 0,025-prozentigen Alkansulfonat AS 30 (30 % an Natriumalkansulfonat) enthielt. Die wässrige Tensidlösung hatte dabei eine Temperatur von 60 °C. Während des Dispergierens wurde ein Teil des Cyclohexans verdampft und es stellte sich eine Temperatur von 30 °C im Dispergator ein. Die Dispergierzeit betrug 16 Minuten. Das unter diesen Bedingungen ausgefällte Polyethylen wurde abfiltriert und mit entionisiertem Wasser gewaschen und bei 65 °C getrocknet.

15 Es entstanden überwiegend Polyethylenkugelchen mit einer Korngröße von 2 bis 8 mm.

20

#### Beispiel 2

25 60 g einer Cyclohexan-Polyethylen-Lösung wurden auf 72 °C erhitzt und einen Dispergator gegeben, der 120 g einer wässrigen Lösung von 0,1 prozentigen Alkansulfonat AS 30 (30 % an Natriumalkansulfonat) enthielt. Die wässrige Tensidlösung hatte dabei eine Temperatur von 60 °C. Während des Dispergierens wurde ein Teil des Cyclohexans verdampft und es stellte sich eine Temperatur von 30 °C im Dispergator ein. Die Dispergierzeit betrug 16 Minuten. Das unter diesen Bedingungen ausgefällte Polyethylen wurde abfiltriert und mit entionisiertem Wasser gewaschen und bei 65 °C getrocknet. Es entstanden überwiegend Polyethylenkugelchen mit einer Korngröße von 0,5 bis 2 mm.

#### Beispiel 3

45 60 g einer Cyclohexan-Polyethylen-Lösung wurden auf 72 °C erhitzt und einen Dispergator gegeben, der 120 g einer wässrigen Lösung von 0,25 prozentigen Alkansulfonat AS 30 (30 % an Natriumalkansulfonat) enthielt. Die wässrige Tensidlösung hatte dabei eine Temperatur von 60 °C. Während des Dispergierens wurde ein Teil des Cyclohexans verdampft und es stellte sich eine Temperatur von 30 °C im Dispergator ein. Die Dispergierzeit betrug 16 Minuten. Das unter diesen Bedingungen ausgefällte Polyethylen wurde abfiltriert und mit entionisiertem Wasser gewaschen und bei 65 °C getrocknet. Es entstanden überwie-

50

55

gend Polyethylenkügelchen mit einer Korngröße von 0,1 bis 0,8 mm. Diese Beispiele zeigen, wie man gezielt Körnungen zwischen 0,1 bis 8 mm nach dem erfundungsgemäßen Verfahren herstellen kann.

#### Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel)

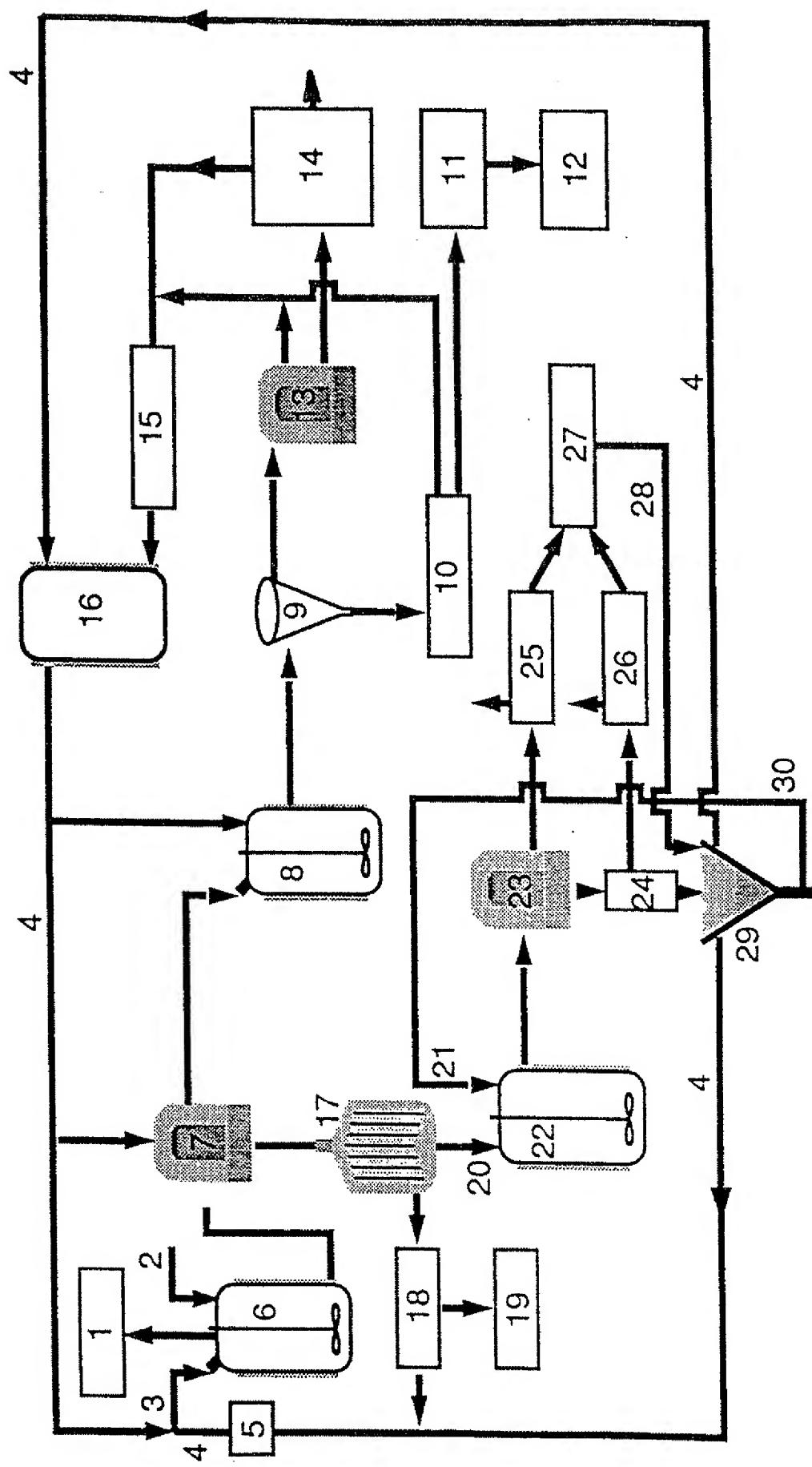
60 g einer Cyclohexan-Polyethylen-Lösung wurden auf 72 °C erhitzt und einen Dispergator gegeben, der 120 g einer Hexan-Heptan-Lösung enthielt. Die Hexan-Heptan-Lösung hatte dabei eine Temperatur von 60 °C. Während des Dispergierens wurde ein Teil des Cyclohexans/Hexangemisches verdampft und es stellte sich eine Temperatur von 30 °C im Dispergator ein. Die Dispergierzeit betrug 16 Minuten. Das unter diesen Bedingungen ausgefällte Polyethylen wurde abfiltriert und mit Hexan-Heptan-Lösung gewaschen und bei 65 °C getrocknet.

Es entstanden überwiegend Polyethylenkügelchen mit einer Korngröße von 0,1 bis 0,2 mm, deren Dry-Flow-Charakteristik deutlich schlechter war, wobei Werte von über 35 nach ASTM D 1895/69 gemessen werden.

#### Bezugszeichenliste

- |    |                                   |    |  |
|----|-----------------------------------|----|--|
| 1  | Absauganlage                      |    |  |
| 2  | Rejectzuführung                   | 30 |  |
| 3  | Lösungsmittelzuführung            |    |  |
| 4  | Lösungsmittelkreislauf            |    |  |
| 5  | Wärmetauscher                     |    |  |
| 6  | Löstufe                           |    |  |
| 7  | Trennstufe (fest-flüssig)         | 35 |  |
| 8  | Waschstufe                        |    |  |
| 9  | Hydromechanische Trennstufe       |    |  |
| 10 | Feststofftrockner                 |    |  |
| 11 | Presse                            |    |  |
| 12 | Schmelzofen                       | 40 |  |
| 13 | Trennstufe (fest-flüssig)         |    |  |
| 14 | Trockenstufe                      |    |  |
| 15 | Kondensator                       |    |  |
| 16 | Vorratsbehälter für Lösungsmittel |    |  |
| 17 | Feintrennstufe (fest-flüssig)     | 45 |  |
| 18 | Trockenstufe                      |    |  |
| 19 | Restfeststoff                     |    |  |
| 20 | Produktlösungzuführung            |    |  |
| 21 | Tensidlösungszuführung            |    |  |
| 22 | Dispergator                       | 50 |  |
| 23 | Grobtrennstufe (fest-flüssig)     |    |  |
| 24 | Feintrennstufe (flüssig-fest)     |    |  |
| 25 | Trockner (grob) mit PE-Austrag    |    |  |
| 26 | Trockner (fein) mit PE-Austrag    |    |  |
| 27 | Kondensator                       | 55 |  |
| 28 | Leitung                           |    |  |
| 29 | Trennstufe (flüssig-flüssig)      |    |  |
| 30 | Leitung für Tensidlösung          |    |  |
- Patentansprüche
1. Verfahren zur Auf- bzw. Umarbeitung von Polyolefingranulaten, -folien oder -platten und Polyolefine enthaltenden Verbundmaterialien zum nahezu vollständigen stofflichen Recyclieren der Einzelkomponenten, insbesondere der Polyolefine, wobei die Verbundmaterialien ein oder mehrere weitere synthetische Polymere und/oder Metall und/oder natürliche Polymere enthalten können, unter Auflösung eines Polymeranteils in einem Lösungsmittel und Abtrennung nicht löslicher Bestandteile aus der Lösung und der weiteren Aufarbeitung, dadurch gekennzeichnet, daß die olefinische Polymere durch Behandlung mit einem Lösungsmittel, das aus Cycloalkanen, n-Alkanen oder Isoalkanen oder aus einem Gemisch von diesen besteht, gelöst werden, daß nach dem Abtrennen der unlöslichen Komponenten die Polyolefin-Lösung und eine wässrige Tensid-Lösung ineinander dispergiert werden und daß die Bestandteile der entstandenen, aus einer organischen und wässrigen Phase und dem ausgefällten Polyolefin bestehenden Dispersion von einander getrennt werden und daß durch Veränderung der Temperatur, der Konzentration des Lösungsmittels und des Tensids gezielte Körnungen, Mikrogranulate und Granulate in einem Korngrößenbereich von 0,01 bis 8 mm hergestellt werden können.
  2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Cycloalkane Cyclopentan und/oder Cyclohexan und/oder Cycloheptan eingesetzt werden.
  3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als n-Alkane C<sub>9</sub>- bis C<sub>16</sub> Fraktionen und als Isoalkane C<sub>10</sub>- bis C<sub>25</sub>-Fraktionen eingesetzt werden.
  4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlungstemperatur mit dem Lösungsmittel 30 bis 200 °C beträgt.
  5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlungstemperatur mit dem Lösungsmittel 70 bis 115 °C beträgt.
  6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet,

- daß die Behandlungsdauer mit dem Lösungsmittel 5 bis 120 min beträgt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet,  
daß durch Behandlung mit dem Lösungsmittel eine Polyolefin-Lösung hergestellt wird, die eine Konzentration von 5 bis 30 Gew.-% Polyolefin aufweist.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet,  
daß durch Behandlung mit dem Lösungsmittel eine Polyolefin-Lösung hergestellt wird, die eine Konzentration von 8 bis 15 Gew.-% Polyolefin aufweist.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet,  
daß die wässrige Tensidlösung 0,01 bis 15 Gew.-% anionische und/oder nichtionische Tenside und/oder kationische Tenside und/oder amphotere Tenside enthält.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet,  
daß das Konzentrationsverhältnis der anionischen Tenside zu den nichtionischen Tensiden 50 zu 0,01 bis 1 zu 1 beträgt.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet,  
daß die wässrige Tensid-Lösung Entschäumer enthält.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet,  
daß der pH-Wert der wässrigen Tensid-Lösung nicht größer als 9 ist.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet,  
daß der pH-Wert der wässrigen Tensid-Lösung mit Puffersubstanzen konstant gehalten wird.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet,  
daß die wässrige Tensid-Lösung 0,01 bis 20 Gew.-% Elektrolyte enthält.
15. Verfahren nach Anspruch 14,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die wässrige Tensid-Lösung ein- und/oder zwei- und/oder dreiwertige Kationen enthält.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet,  
daß die wässrige Tensidlösung 0,1 - 0,3 Gew.-%
- % anionische und/oder nichtionische Tenside enthält.
- 5 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet,  
daß die Temperatur beim Dispergieren der Tensid-Lösung in die Polyolefin-Lösung 20 bis 110 °C beträgt.
- 10 18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet,  
daß die Temperatur beim Dispergieren der Tensid-Lösung in die Polyolefin-Lösung 40 bis 50 °C beträgt.
- 15 19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet,  
daß die Temperatur der Dispersion während des Ausfällens des Polyolefins unter 30 °C abgesenkt wird.
- 20 20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet,  
daß das Volumenverhältnis von Polyolefin-Lösung und Tensid-Lösung vor der Dispergierung 2 zu 1 bis 1 zu 10 beträgt.
- 25 21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet,  
daß bei einer Temperatur zwischen 30 und 60 °C, einer Polyolefinkonzentration von 5-30 Gew.-% und einer Tensidkonzentration von 0,025 % eine Korngröße von 2 bis 8 mm der Polyethylenkugelchen erhalten wird.
- 30 22. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet,  
daß bei einer Temperatur zwischen 30 und 60 °C, einer Polyolefinkonzentration von 5-30 Gew.-% und einer Tensidkonzentration von 0,1% eine Korngröße von 0,5 bis 2 mm der Polyethylenkugelchen erhalten wird.
- 35 23. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet,  
daß bei einer Temperatur zwischen 30 und 60 °C, einer Polyolefinkonzentration von 5-30 Gew.-% und einer Tensidkonzentration von 0,25 % eine Korngröße von 0,1 bis 0,8 mm erhalten wird.
- 40 45 50 55





Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 93 11 8866

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betritt Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 93-164612[20] & JP-A-5 098 066 (ABE M.) 20. April 1993 * Zusammenfassung * ---	1	C08J11/08 //C08L23:02
A	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 74-16019V[09] & JP-A-48 019 636 (SAS H.) 12. März 1973 * Zusammenfassung * ---	1	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 420 (C-1093) 5. August 1993 & JP-A-05 086 203 (MITSUBISHI HEAVY IND. LTD.) 6. April 1993 * Zusammenfassung * -----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.6)
			C08J B29B
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p>			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	19. Dezember 1994	Niaounakis, M	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldeatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			